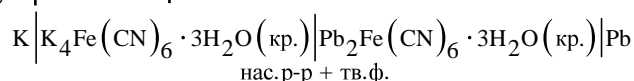


УДК 541.8:541.13

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ФЕРРОЦИАНИДА СВИНЦА (II) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 278.15–333.15 К ПО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

© 2003 В.И. Рубцов, Т.А. Непокупная

Определены термодинамические константы ( $\Delta G_T^0$ ,  $\Delta_f H_T^0$ ,  $S_T^0$ ) ферроцианида свинца (II) в интервале температур 278.15–333.15 К на основании изучения термодинамических характеристик реакции, протекающей в гальваническом элементе

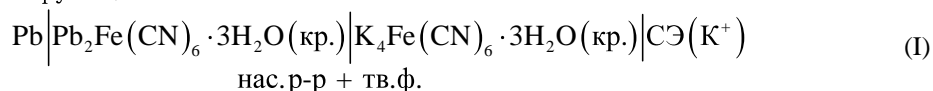


При 298.15 К получены значения  $S_{298}^0 = 474.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_{298}^0 = -458.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f G_{298}^0 = -163.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Надежность результатов показана на воспроизводимости термодинамических характеристик в водной среде и в системах вода–пропанол-2.

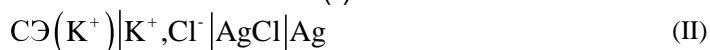
Изучение сольватации ферроцианид-ионов, как многоатомных высокозарядных частиц представляет большой интерес. Однако, для расчета термодинамических характеристик сольватации по экспериментальным данным необходимы термодинамические данные о ферроцианидах металлов. Несмотря на широкое использование ферроцианидов металлов [1], их термодинамические характеристики ( $\Delta_f G^o$ ,  $\Delta_f H^o$ ,  $S^o$ ) изучены недостаточно. Термодинамические константы известны только для хорошо растворимой соли – тригидрата ферроцианида калия [2-8], но и эти данные достаточно противоречивы. Для энтропии  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{кр.})$  данные различных источников [5-8] близки, но значения теплоты образования существенно отличаются [2-4,6-8].

Из малорастворимых ферроцианидов наибольший интерес представляет ферроцианид свинца (II), который в отличие от других ферроцианидов не образует смешанных солей при осаждении [9]. Это делает его пригодным для использования в качестве компонента электродных систем для изучения термодинамических характеристик сольватации многозарядных многоатомных ферроцианид-ионов путем исследования электродных реакций в гальванических элементах с их участием.

В настоящей работе термодинамические характеристики ферроцианида свинца (II) получены путем потенциометрического изучения растворов, насыщенных одновременно ферроцианидами калия и свинца, в цепях без жидкостного соединения, принимая ферроцианид калия в качестве эталонного соединения с известными из литературы термодинамическими константами [8]. В работе использован гальванический элемент со стеклянным электродом с калиевой функцией



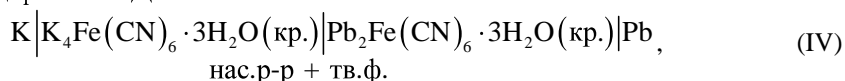
Комбинацией стандартных ЭДС гальванического элемента (I) и элемента



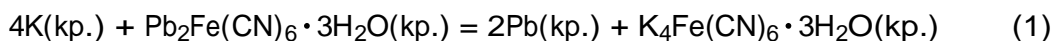
и, используя литературные данные [10] по стандартной ЭДС элемента



получены значения стандартных ЭДС гальванического элемента



в котором суммарная электродная реакция протекает между компонентами в твердой фазе



ЭДС элемента (IV) не зависит от свойств растворителя и состояния электролита в растворе и определяется только термодинамическими свойствами твердых фаз. Для подтверждения правильности этого положения и уменьшения избыточной концентрации ионов калия, инициирующих процесс возможной перекристаллизации ферроцианида свинца (II), проведены дополнительные исследования в ряде смешанных растворителей вода–пропанол-2 с массовой долей спирта 10, 30 и 50 %.

Состав твердых фаз – кристаллических ферроцианидов свинца и калия – проверялся гравиметрически и соответствовал в воздушной среде при температуре 298К кристаллогидратам  $\text{Pb}_2\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Для проведения измерений разработан обратимый ферроцианидсвинцовый электрод, представляющий собой амальгамированный свинцовый стержень (содержание свинца 99,99%), погруженный в пасту ферроцианида свинца. Ферроцианид свинца получали методом осаждения из подкисленного уксусной кислотой раствора ацетата свинца (II) добавлением эквимольного количества ферроцианида калия. Все использованные реактивы марки "ХЧ" дополнительно очищались двойной перекристаллизацией из водных растворов [11]. Очистка и контроль чистоты пропанола-2 проводились согласно известной методике [12]. Термостатирование измерительной ячейки осуществлялось в жидкостном термостате с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Воспроизводимость значений ЭДС составила  $\pm 0.1$  мВ. Для расчетов использовались среднеарифметические значения трех измерений. Поскольку погрешность определения стандартной ЭДС цепи (IV) зависит от точности измерения стандартных ЭДС цепей (I-III) и погрешности данных [10], суммарная погрешность составила  $\pm 0.3-0.7$  мВ. Значения стандартных ЭДС элемента (IV)  $E_{IV}^0$ , измеренные в воде и смесях вода–пропанол-2, не зависят от состава растворителя и характеризуются незначительным температурным коэффициентом. Зависимость  $E_{IV}^0$  от температуры аппроксимирована уравнением

$$E_{IV}^0 = 2,621 - 2.212 \cdot 10^{-5} (T - 298.15) - 1.856 \cdot 10^{-7} (T - 298.15)^2. \quad (2)$$

Значение стандартной ЭДС гальванического элемента (IV) определяется изменением стандартной энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  реакции (1)

$$\Delta_r G_T^0 = -4 \cdot F \cdot E_{(IV),T}^0, \quad (3)$$

а температурный коэффициент  $(\partial E_{(IV)}^0 / \partial T)_{p,T}$  – изменением энтропии  $\Delta_r S_T^0$  реакции (1)

$$\Delta_r S_T^0 = 4 \cdot F \left( \partial E_{(IV),T}^0 / \partial T \right)_p = 2S_T^0(\text{Pb,кр.}) + S_T^0(\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O,кр.}) - 4S_T^0(\text{K,кр.}) - S_T^0(\text{Pb}_2\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O,кр.}) \quad (4)$$

Изменение энтальпии реакции  $\Delta_r H_T^0$  определено по уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r G_T^0 + T \cdot \Delta_r S_T^0 = \Delta_f H_T^0(\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_{\text{кр.}} - \Delta_f H_T^0(\text{Pb}_2\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_{\text{кр.}} \quad (5)$$

Энтропии тригидрата ферроцианида свинца (II) рассчитаны по температурной зависимости энтропии реакции (1) и участников электродной реакции. Энтропии тригидрата ферроцианида калия в изученном температурном интервале определены экстраполяцией по температурной зависимости его теплоемкости [5], для простых веществ данные взяты из [13,14]. Значения энергии Гиббса образования тригидрата ферроцианида свинца рассчитаны по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Термодинамические константы  $\text{Pb}_2\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанные из измерений в водных и водно-спиртовых растворителях и оценка их случайной погрешности  $s$  приведены в таблице.

Полученные значения термодинамических констант ферроцианида свинца (II) в интервале температур 278.15–333.15 К хорошо согласуются с литературными данными [14] при стандартной температуре, что подтверждает пригодность использования потенциометрического метода при изучения фазовых равновесий с участием кристаллогидратов для пре-

цизионного измерения их термодинамических констант. Отличие полученных значений термодинамических характеристик для ферроцианида свинца от данных, приведенных в [14], определяется значениями взятых для расчета соответствующих величин эталонного соединения – ферроцианида калия - и термодинамических характеристик простых веществ [13,14], участвующих в реакции образования.

Таблица

Термодинамические характеристики $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Температура, К							s
	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15	333.15	
$-\Delta_f H_T^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	468.8	463.8	458.7 462.8*	453.3	447.8	442.3	439.3	$\pm 0.6$
$-\Delta_f G_T^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	193.9	178.6	163.4 167.3*	148.1	132.9	117.8	110.0	$\pm 0.4$
$S_T^0, \text{Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}^{-1}$	443.6	458.8	474.4 476.0*	489.9	505.3	520.3	528.0	$\pm 0.5$

\* Данные [14].

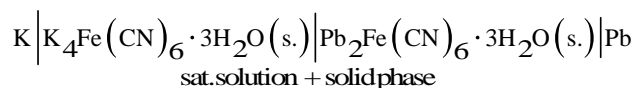
### Литература

1. Химия ферроцианидов / Под ред. И.В. Тананаева и др. – М: Наука, 1971.– 320 с.
2. Брицке Э.В. Термические константы неорганических веществ.–М.,– Л.,1949. –1012с.
3. Rossini F. D., Wagman W.N. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circ. Nat. Bur. Stand. Part I, 1952, p. 500.
4. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г. И. Микулина – Л.: Химия, 1968. – 432с.
5. Malcolm I.R. e.a. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973, Part I, V. 69, 9, p.1532–1539.
6. Термодинамические свойства веществ / Под ред. Рябина В.А., 1977. –389 с.
7. Свойства неорганических соединений: Справочник / Под ред. И.В. Ефимова и др. – Л.: Химия, 1983. – 389 с.
8. Краткий химический справочник/ Под ред. В. И. Рабиновича –Л., Химия,1991.–432с.
9. Сейфер Г.Б.,Тушина Г.В. Журн. неорг. химии, –1963. т. 8. 11 с. 2541–2544.
10. Лебедь В.И. / Дисс... канд. хим. наук. – Харьков. 1966. – 158 с.
11. Карякин Ю.В., Ангелов Н.Н. Чистые химические вещества. –М.: Химия. 1974. –408с.
12. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. –М.: Ин. лит-ра, 1958, –560 с.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
14. Термические константы веществ: Справ. изд. / Под ред. В.П. Глушко. Вып. 1-10. – М.: ВИНТИ, 1968–1981.

Поступила в редакцию 20 сентября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). V.I. Rubtsov, T.A. Nepokupnaja. Thermodynamic constants of lead(II) ferrocyanide at temperature interval 278.15-333.15 K by potentiometric method.

Thermodynamic constants of lead (II) ferrocyanide have been determined from the study of thermodynamic characteristics of reaction in the cell



at the temperature interval 278.15-333.15 K. The values  $S_{298}^0 = 474.4 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_{298}^0 = -458.7 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ ;  $\Delta_f G_{298}^0 = -163.4 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$  have been obtained at the 298.15 K. The reliability of results is confirmed by the reproducibility of thermodynamic characteristics in water and water – propanol-2 mixtures.